

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-72957

(43)公開日 平成6年(1994)3月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 C 69/54	Z	8018-4H		
B 01 J 31/02	X	7821-4G		
C 07 C 67/343 69/533 69/618		8018-4H 8018-4H		

審査請求 未請求 請求項の数4(全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-247160

(71)出願人 000232564

日本バイエルアグロケム株式会社
東京都港区高輪4丁目10番8号

(22)出願日 平成4年(1992)8月25日

(72)発明者 利部伸三

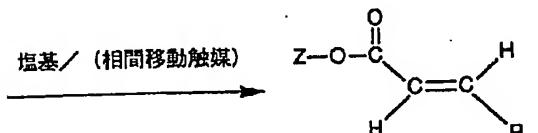
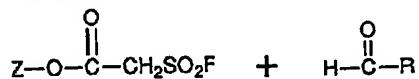
岐阜県岐阜市長良1246-22

(74)代理人 弁理士 川原田一穂

(54)【発明の名称】 トランス- β -置換アクリル酸エステル誘導体の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 下記反応式で表されるトランス- β -置換アクリル酸エステルの新規製造方法。



(Zはアルキル、Rはアルキル、シクロアルキル、置換されていてもよいフェニル、置換されてもよいフェニルアルキル、置換されてもよいフェニルアルケル、ヘテロアリール、縮合した芳香環を示す。)

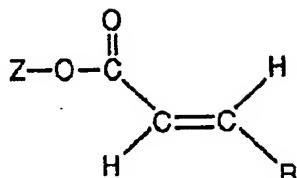
【効果】 収率良く簡便に製造することができる。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式:

【化1】



式中、Zは、アルキル、Rは、アルキル、シクロアルキル、置換されていてもよいフェニル、置換されていてもよいフェニルアルキル、置換されていてもよいフェニルアルケル、ヘテロアリール、縮合した芳香環を示す、で表される β 置換アクリル酸エステル誘導体のトランス体を選択的に製造する方法であって、

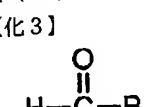
式 (II) :

【化2】



式中、Zは、前記と同じで表される化合物と、

式 (III) :



式中、Rは、前記と同じで表される化合物とを、酸結合剤の存在下で反応させる方法。

【請求項2】 Zが、炭素数1～4の直鎖又は分枝鎖状のアルキルを示し、

Rが、炭素数1～4の直鎖又は分枝鎖状のアルキルを示すか、または、炭素数3～7のシクロアルキルを示すか、または、ハロゲン、ニトロ、シアノ、炭素数1～2のアルキルまたは炭素数1～2のアルコキシによって置換されていてもよいフェニルを示すか、または、フェニルがハロゲン、ニトロ、シアノ、炭素数1～2のアルキルまたは炭素数1～2としてハロゲン原子数1～5のハロアルキルによって置換されていてもよいアルキル部分が炭素数1～2のフェニルアルキルを示すか、または、フェニルがハロゲン、ニトロ、シアノ、炭素数1～2のアルキルまたは炭素数1～2としてハロゲン原子数1～5のハロアルキルによって置換されていてもよいアルキル部分が炭素数2～4のフェニルアルケニルを示すか、または、チエニル、フリル、ナフチルを示す、請求項1記載のトランス- β 置換アクリル酸エステル誘導体の製造方法。

【請求項3】 Zが、メチルまたはエチルを示し、

Rが、t-ブチル、イソプロピル、エチル、メチルを示す

すか、または、弗素原子、塩素原子、ニトロ、シアノ、メチルまたはメトキシから選ばれる置換基で1置換もししくは2置換されていてもよいフェニルを示すか、または、シクロヘキサン、ベンジル、シンナモイル、チエニル、フリル、ナフチルを示す、請求項1記載のトランス- β 置換アクリル酸エステル誘導体の製造方法。

【請求項4】 請求項1記載の製造方法であって、18-クラウン-6-エーテル、ジベンゾー18-クラウン-6、ジベンゾー24-クラウン-8-エーテル、またはジシクロヘキサノー18-クラウン-6-エーテルから選ばれる相間移動触媒を加えることを特徴とする請求項1、2又は3記載のトランス- β 置換アクリル酸エステル誘導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本願発明は、トランス- β 置換アクリル酸エステル誘導体の新規製造方法に関する。

【0002】

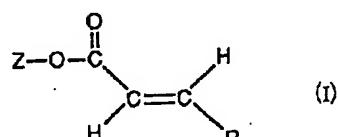
【従来の技術】 弗化フェニルメタンスルフォニルとアルデヒド類又はケトン類とを反応させる方法は文献 J. C. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991, 408頁に記載されている、また、ケイ皮酸エチルは、パーキン反応 (Perkin reaction) によって合成されたケイ皮酸をエステル化するか、ベンズアルデヒドと酢酸エチルとのアルカリ縮合によつて合成される。また E P - 4 9 0 1 9 8 には、3-アリールアクリル酸誘導体について記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 トランス- β 置換アクリル酸エステルは、医薬・農薬の製造中間体として有用である、また、香料として利用されている。本願は該誘導体の新規製造方法を提供する。

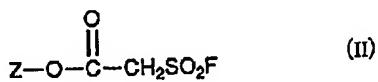
【0004】 下記式(I)で表されるトランス- β 置換アクリル酸エステルは、

【化4】



式中、Zは、アルキル、Rは、アルキル、シクロアルキル、置換されていてもよいフェニル、置換されていてもよいフェニルアルキル、置換されていてもよいフェニルアルケル、ヘテロアリール、縮合した芳香環を示す本発明の製造方法、式 (II) :

【化5】



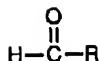
式中、Zは、前記と同じで表される化合物と、式 (II)

(3)

3

I) :

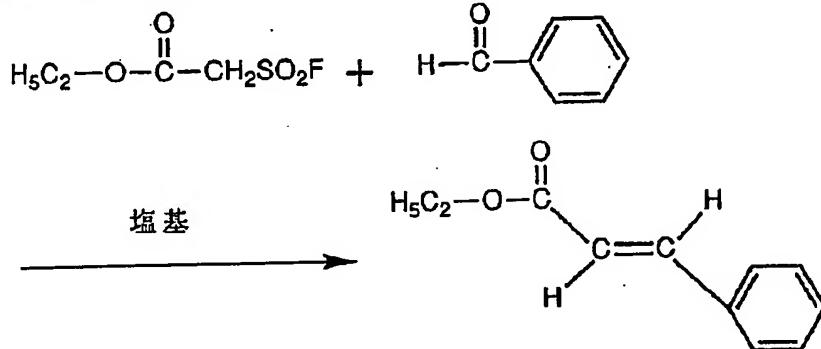
【化6】



(III)

式中、Rは、前記と同じ、で表されるアルデヒドとを、酸結合剤、場合によっては相間移動触媒の存在下で反応させることにより製造することができる。

【0005】本発明の製造方法によれば、従来の方法、例えば、方法に比較し下記のような利点がある。反応条件*

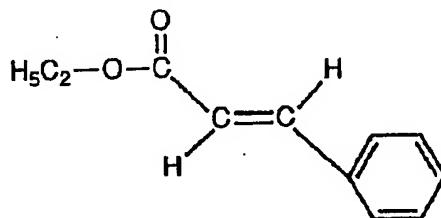
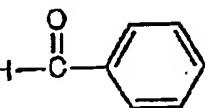


【0006】式(I)の化合物において、好ましくは、Zは、炭素数1～4の直鎖又は分枝鎖状のアルキルを示し、Rは、炭素数1～4の直鎖又は分枝鎖状のアルキルを示すか、または、炭素数3～7のシクロアルキルを示すか、または、ハロゲン、ニトロ、シアノ、炭素数1～2のアルキルまたは炭素数1～2のアルコキシによって置換されていてもよいフェニルを示すか、または、フェニルがハロゲン、ニトロ、シアノ、炭素数1～2のアルキルまたは炭素数1～2そしてハロゲン原子数1～5のハロアルキルによって置換されていてもよいアルキル部分が炭素数1～2のフェニルアルキルを示すか、または、フェニルがハロゲン、ニトロ、シアノ、炭素数1～2のアルキルまたは炭素数1～2そしてハロゲン原子数1～5のハロアルキルによって置換されていてもよいアルキル部分が炭素数2～4のフェニルアルケニルを示すか、または、チエニル、フリル、ナフチルを示す。特に、好ましくは、Zは、メチルまたはエチルを示し、Rは、t-ブチル、イソプロピル、エチル、メチルを示すか、または、弗素原子、塩素原子、ニトロ、シアノ、メチルまたはメトキシから選ばれる置換基で1置換もしくは2置換されていてもよいフェニルを示すか、または、シクロヘキサン、ベンジル、シンナモイル、チエニル、フリル、ナフチルを示す。

【0007】原料である式(II)の化合物において、Zは、前記と同じ、好ましくは前記好ましい定義と同義を示す。式(II)の化合物は、例えば、クロロスルフォニルアセテートとフッ化カリウム、フッ化ナトリウムまたはフッ化セシウムとを、クラウンエーテルの存在下、無水アセトニトリル中で反応させることにより合成することができ、その具体例として下記化合物を挙げることが

* 件が温和なので原料のカルボニル化合物の縮合などを防ぐことができ、収率が良い。反応操作が簡便なため、特別な器具や温度の厳格な条件設定をしなくてもよい。しかも、反応時間と精製操作に要する時間が短くてすむ。トランス体を選択的に合成することができる。上記製法に於て、原料として、例えば、エチルフルオロスルfonylアセテートと、ベンズアルデヒドとを用いると、下記の反応式で表される。

【化7】



できる。メチル フルオロスルfonylアセテート、エチル フルオロスルfonylアセテート。

【0008】もう一つの原料である式(III)の化合物において、Rは、前記と同じ、好ましくは前記Rの好ましい定義と同義を示す。式(III)の化合物は、有機化学の分野ではよく知られた化合物もので、その具体例として下記化合物を挙げることができる。ベンズアルデヒド、4-クロロベンズアルデヒド、4-ブロモベンズアルデヒド、4-ニトロベンズアルデヒド、4-フルオロベンズアルデヒド、3, 4-ジクロロベンズアルデヒド、およびイソブチルアルデヒド。

【0009】本発明の実施に際しては、適当な希釈剤として、すべての不活性な有機溶媒を挙げることができる。斯かる希釀剤の例としては、脂肪族、環脂肪族および芳香族炭化水素類（場合によっては塩素化されてもよい）例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、リグロイン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチレンクロライド、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 2-ジクロロエタン、エチレンク

ロライド、クロルベンゼン、ジクロロベンゼン；その他、エーテル類例えば、エチルエーテル、メチルエチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、ブロビレンオキサイド、ジオキサン、ジメトキシエタン(DME)、アニソール、テトラヒドロフラン(THF)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DGM)、ジエチレングリコールジエチルエーテル；その他、ケトン類例えばアセトン、メチルエチルケトン(MEK)、メチル-イソブロピルケトン、メチル-イソ-ブチルケトン(MIBK)；その他、ニトリル類例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニト

50

(4)

5

リル、ベンゾニトリル；その他、エステル類例えは、酢酸エチル、酢酸アミル；その他、酸アミド類例えは、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMA)；その他、スルホン、スルホキシド類例えは、ジメチルスルホキシド(DMSO)、スルホラン；その他、および塩基例えは、ピリジン等をあげることができる。

【0010】本発明製法に於て、相間移動触媒としては、ハロゲン化テトラアルキルアンモニウム、ハロゲン化テトラアルキルホスホニウム、クラウンエーテル類またはクリプタンド類、例えは、塩化ベンジルジメチルアンモニウム、臭化ベンジルトリブチルアンモニウム、塩化ベンジルトリブチルアンモニウム、塩化セチルベンジルジメチルアンモニウム、臭化セチルベンジルジメチルアンモニウム、塩化ドデシルトリメチルアンモニウム、塩化テラブチルアンモニウム、ヨウ化テラブチルアンモニウム、塩化トリエチルベンジルアンモニウム、臭化トリエチルベンジルアンモニウム、18-クラウン-6-エーテル、ジベンゾー-18-クラウン-6、ジベンゾー-24-クラウン-8-エーテル、ジシクロヘキサン-18-クラウン-6-エーテル等を挙げができる。

【0011】本発明の製法は、酸結合剤の存在下で行い、斯かる酸結合剤としては、無機塩基としてアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩およびアルコラート等例えは、炭酸水素ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水素化カルシウムを例示することができる。有機塩基として第3級アミン類、ジアルキルアミノアニリン類及びピリジン類、例えは、トリエチルアミン、トリブチルアミン、1, 1, 4, 4-テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)、1, 4-ジアザビシクロ[2, 2, 2]オクタン(DABCO)及び1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデケ-7-エン(DBU)等を挙げができる。

【0012】本発明の製法は、実質的に広い温度範囲において実施することができる。一般には、約0~約150℃、好ましくは、約0~約100℃の間で実施できる。また、該反応は常圧の下で行うことが望ましいが、加圧または減圧下で操作することもできる。本発明を実施するにあたっては、実質的に広いモル比で実施することができるが、一般には、式(II)の化合物1モルに対し、0.5モル量乃至3モル量を、好ましくは、0.8モル量乃至1.2モル量の式(III)を、反応させることによって目的化合物を得ることができる。本発明の製法で使用される酸結合剤の量は、実質的に広い範囲で実施

6

することができるが、一般には、式(II)の化合物1モルに対し、1モル量乃至6モル量を、好ましくは、2モル量乃至3モル量使用される。

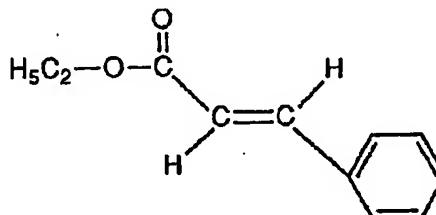
【0013】本発明の製法で使用される相間移動触媒の量は、有機化学で一般に使用される触媒の量と同じであり、例えは、式(II)の化合物1モルに対し、0.001モル量乃至0.01モル量使用される。本発明によつて製造される桂皮酸アルキルは、防虫・防カビ剤として有用である(例えは、特開平3年72404号)。トランヌ-β置換アクリル酸エステル誘導体は、医薬・農薬の製造中間体として有用である(例えは、特開平1年128959号、特開平2年6434(E P 237211)には除草活性を有する化合物の製造中間体として利用されている)、また、香料としても利用される。以下に、実施例により本発明の内容を具体的に説明するが本発明は、これのみに限定されるべきではない。

【0014】

【実施例】

合成例1

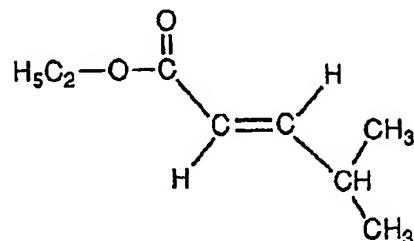
【化8】



18.2mgのエチルフルオロスルフォニルアセテートと10.6mgの新たに蒸留したベンズアルデヒドを10mlの無水ベンゼンに溶かし、これにトリエチルアミン(23.3mg)を加えた。混合液を24時間室温で攪拌した。反応に2規定の塩酸を1.2mlを加えた。有機層を分取し、水層をベンゼンで抽出(3×10ml)し有機層と合わせた。合わせたベンゼンの層を飽和食塩水(10ml)で洗い無水硫酸ナトリウムで乾燥する。ベンゼンを留去すると13.7mgのエチルシンナメイトを得た。
融点271℃

【0015】合成例2

【化9】



36.4mgのエチルフルオロスルフォニルアセテート、72.0mgのイソブチルアルデヒド、ジベンゾー-18-クラウン-6(3.6mg)および21.7mgの無水

(5)

7

の粉末炭酸カリウムを35mlのアセトニトリルに溶かし、60時間40℃で攪拌した。反応液を氷水に注ぎヘキサン(3×15ml)で抽出した、ヘキサンを無水硫酸ナトリウムで乾燥しシリカゲルカラムクロマトグラフィーでヘキサン流出区分を分取しヘキサンを留去すると810mgの4-メチル-3-ペンテノエートを得た。

8

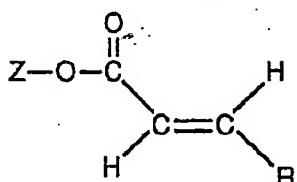
沸点93-95℃/30mmHg

上記合成例1および2と同様にして合成した化合物を下記表1に示す。

【0016】

【表1】

第1表



R	Z	物理恒数
C ₆ H ₅	CH ₃	沸点 260-263℃/750mmHg
p-ClC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	沸点 133℃/0.1mmHg
p-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	沸点 149℃/18mmHg
m-NO ₂ C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	融点 78-79℃
o-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	沸点 127℃/18mmHg
a-チエニル	C ₂ H ₅	沸点 135℃/18mmHg
a-ナフチル	C ₂ H ₅	沸点 75℃/0.1mmHg
CH(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	沸点 170℃/720mmHg
CH=CH-C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	沸点 135℃/0.1mmHg
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	沸点 115℃/0.1mmHg
m-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	沸点 137℃/18mmHg

【0017】

【発明の効果】本発明の製造方法によりトランス-β置

換アクリル酸エステルを立体選択的に収率良く、かつ、簡便に製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

C 07 C 69/653
69/736
201/12

識別記号

序内整理番号
9279-4H
9279-4H

F I

技術表示箇所

(6)

205/56

7188-4H

C 0 7 D 333/24

// C 0 7 B 61/00 3 0 0

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 06-072957

(43) Date of publication of application : 15.03.1994

(51) Int.Cl.

C07C 69/54
 B01J 31/02
 C07C 67/343
 C07C 69/533
 C07C 69/618
 C07C 69/653
 C07C 69/736
 C07C201/12
 C07C205/56
 C07D333/24
 // C07B 61/00

(21) Application number : 04-247160

(71) Applicant : NIPPON BAYERAGROCHEM KK

(22) Date of filing : 25.08.1992

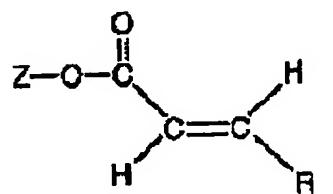
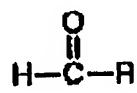
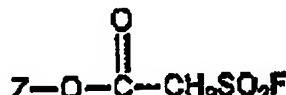
(72) Inventor : TOSHIBE SHINZO

(54) PRODUCTION OF TRANS-BETA-SUBSTITUTED ACRYLIC ESTER DERIVATIVE

(57) Abstract:

PURPOSE: To easily obtain in high yield the subject compound useful as a fragrance or an intermediate for medicines and pesticides by reaction of a specific ester with an aldehyde in the presence of an acid scavenger.

CONSTITUTION: The objective compound of formula III can be obtained by reaction of (A) a compound of formula I (Z is alkyl) with (B) a compound of formula II [R is alkyl, cycloalkyl, (substituted) phenyl, (substituted) phenylalkyl, (substituted) phenylalkenyl, heteroaryl or condensed aromatic ring] in the presence of an acid scavenger (e.g. sodium bicarbonate, triethylamine).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

特許登録番号

登録日

権利種別

* NOTICES *

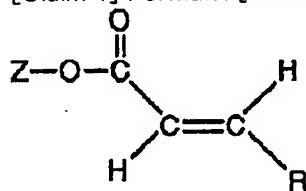
JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

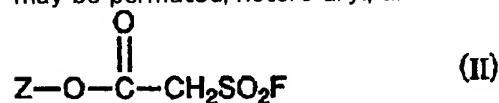
CLAIMS

[Claim(s)]

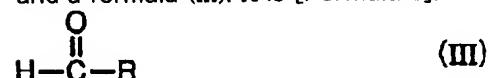
[Claim 1] Formula: [Formula 1]



the method of coming out and manufacturing alternatively the transformer object of beta permutation acrylic ester derivative expressed that Z shows alkyl among a formula and R shows alkyl, cycloalkyl, the phenyl that may be permuted, the phenyl alkyl which may be permuted, phenyl ARUKERU which may be permuted, hetero aryl, and the condensed ring -- it is -- formula (II): -- [Formula 2]



The compound which that of Z is the same as that of the above, and is expressed among a formula, and a formula (III): It is [Formula 3].



the inside of a formula, and R -- the above -- the same -- the approach to which appear and the compound expressed is made to react under existence of an acid binder.

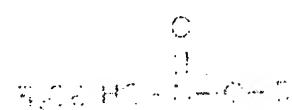
[Claim 2] [whether Z shows the straight chain of carbon numbers 1-4, or branched chain-like alkyl, and R shows the straight chain of carbon numbers 1-4, or branched chain-like alkyl, and] Or [whether the cycloalkyl of carbon numbers 3-7 is shown, and] Or [whether the phenyl which may be permuted by the alkyl of a halogen, nitroglycerine, and the cyano ** carbon numbers 1-2 or ARUKOKISHI of carbon numbers 1-2 is shown, and] The alkyl part by which phenyl may be permuted by the halo alkyl of the alkyl of a halogen, nitroglycerine, and the cyano ** carbon numbers 1-2 or carbon numbers 1-2, and the halogen atomic numbers 1-5 shows the phenyl alkyl of carbon numbers 1-2, or phenyl Or a halogen, nitroglycerine, [whether the alkyl part which may be permuted by the halo alkyl of the alkyl of the cyano ** carbon numbers 1-2 or carbon numbers 1-2, and the halogen atomic numbers 1-5 shows the phenyl alkenyl of carbon numbers 2-4, and] Or the manufacture approach of a transformer-beta permutation acrylic ester derivative according to claim 1 which shows thienyl, a furil, and naphthyl.

[Claim 3] The manufacture approach of a transformer-beta permutation acrylic ester derivative according to claim 1 that Z shows methyl or ethyl, and R shows one permutation or the phenyl which may be carried out 2 ****s by t-butyl, isopropyl, ethyl, and the substituent that shows methyl or is chosen from a fluorine atom, a chlorine atom, nitroglycerine, cyano ** methyl, or methoxy, or shows a cyclohexane, benzyl, cinnamoyl, thienyl, a furil, and naphthyl.

[Claim 4] The manufacture approach of the transformer-beta permutation acrylic ester derivative according to claim 1, 2, or 3 which is the manufacture approach according to claim 1, and is

characterized by adding the phase transfer catalysis chosen from the 18-crown-6-ether, dibenzo-18-crown-6, the dibenzo-24-crown-8-ether, or the dicyclohexano-18-crown-6-ether.

[Translation done.]



* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] The invention in this application relates to the new manufacture approach of a transformer-beta permutation acrylic ester derivative.

[0002]

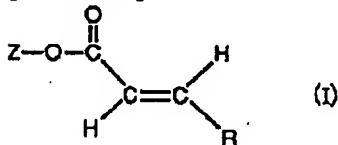
[Description of the Prior Art] The approach to which fluoridation phenylmethane sulfonyl, aldehydes, or ketones are made to react is indicated by 408 pages in reference J.Chem.Soc., Chem.Commun., and 1991, and ethyl cinnamate esterifies the cinnamic acid compounded by the Perkin reaction (Perkin reaction), or is compounded by the alkali condensation of a benzaldehyde and ethyl acetate. Moreover, 3-aryl acrylic-acid derivative is indicated by EP-490198.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Transformer-beta permutation acrylic ester is useful as manufacture intermediate field of physic and agricultural chemicals, and is used as perfume. This application offers the new manufacture approach of this derivative.

[0004] The transformer-beta permutation acrylic ester expressed with the following type (I) is

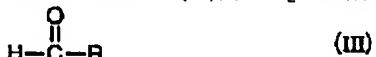
[Formula 4].



The manufacture approach of this invention that Z shows alkyl among a formula and R shows alkyl, cycloalkyl, the phenyl that may be permuted, the phenyl alkyl which may be permuted, phenyl ARUKERU which may be permuted, hetero aryl, and the condensed ring, a formula (II): It is [Formula 5].



The compound which that of Z is the same as that of the above, and is expressed among a formula, and a formula (III): It is [Formula 6].

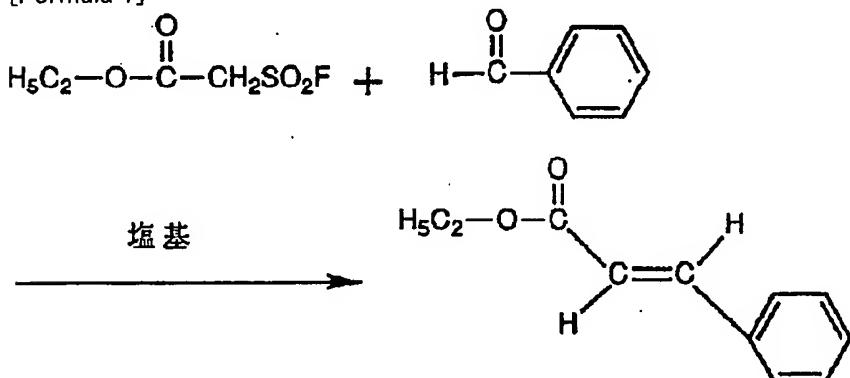


the inside of a formula, and R -- the above -- the same -- it can manufacture by coming out and making the aldehyde expressed react under existence of phase transfer catalysis depending on an acid binder and the case.

[0005] According to the manufacture approach of this invention, there are the following advantages as compared with the conventional approach, for example, an approach. Since the reaction condition is mild, the condensation of the carbonyl compound of a raw material etc. can be prevented, and yield is good. Since reaction actuation is simple, it is not necessary to carry out conditioning with strict special instrument and temperature. And reaction time and the time amount which purification actuation takes are short, and ends. A transformer object is alternatively compoundable. In the

above-mentioned process, as a raw material, when for example, ethyl fluoro sulfonyl acetate and a benzaldehyde are used, it is expressed with the following reaction formula.

[Formula 7]



[0006] [whether in the compound of a formula (I), preferably, Z shows the straight chain of carbon numbers 1-4, or branched chain-like alkyl, and R shows the straight chain of carbon numbers 1-4, or branched chain-like alkyl, and] Or [whether the cycloalkyl of carbon numbers 3-7 is shown, and] Or [whether the phenyl which may be permuted by the alkyl of a halogen, nitroglycerine, and the cyano ** carbon numbers 1-2 or ARUKOKISHI of carbon numbers 1-2 is shown, and] The alkyl part by which phenyl may be permuted by the halo alkyl of the alkyl of a halogen, nitroglycerine, and the cyano ** carbon numbers 1-2 or carbon numbers 1-2, and the halogen atomic numbers 1-5 shows the phenyl alkyl of carbon numbers 1-2, or phenyl Or a halogen, nitroglycerine, The alkyl part which may be permuted by the halo alkyl of the alkyl of the cyano ** carbon numbers 1-2 or carbon numbers 1-2, and the halogen atomic numbers 1-5 shows the phenyl alkenyl of carbon numbers 2-4, or thienyl, a furil, and naphthyl are shown. Especially, preferably, Z shows methyl or ethyl, and R shows one permutation or the phenyl which may be carried out 2 ***s by t-butyl, isopropyl, ethyl, and the substituent that shows methyl or is chosen from a fluorine atom, a chlorine atom, nitroglycerine, cyano ** methyl, or methoxy, or shows a cyclohexane, benzyl, cinnamoyl, thienyl, a furil, and naphthyl.

[0007] the compound of the formula (II) which is a raw material -- setting -- Z -- the above -- the same -- said desirable definition and homonymy are shown preferably. The compound of a formula (II) can be compounded by making for example, chloro sulfonyl acetate, a potassium fluoride, a sodium fluoride, or cesium fluoride react under existence of crown ether and in an anhydrous acetonitrile, and can mention the following compound as the example. Methyl Fluoro sulfonyl acetate, ethyl Fluoro sulfonyl acetate.

[0008] the compound of the formula (III) which is another raw material -- setting -- R -- the above -- the same -- a desirable desirable definition and the homonymy of said R are shown. In the field of organic chemistry, the compound of a formula (III) is the compound thing known well, and can mention the following compound as the example. A benzaldehyde, 4-chlorobenzaldehyde, 4-BUROMO benzaldehyde, 4-nitro benzaldehyde, 4-fluoro benzaldehyde, 3, 4-dichloro benzaldehyde, and isobutyraldehyde.

[0009] On the occasion of operation of this invention, all inactive organic solvents can be mentioned as a suitable diluent. as the example of this diluent -- aliphatic series, ring aliphatic series, and aromatic hydrocarbon (chlorinated depending on the case) -- for example A pentane, a hexane, a cyclohexane, the petroleum ether, a ligroin, benzene, toluene, xylene, methylene-chloride, dichloromethane, chloroform, carbon-tetrachloride, 1,2-dichloroethane, ethylene chloride, chlorobenzene, and dichlorobenzene; -- in addition to this -- ether -- for example Ethyl ether, the methylethyl ether, isopropyl ether, butyl ether, Propylene oxide, dioxane, dimethoxyethane (DME), An anisole, a tetrahydrofuran (THF), diethylene-glycol wood ether (DGM), diethylene-glycol diethylether; -- in addition to this -- ketones, for example, acetone, methyl-ethyl-ketone (MEK), methyl-ISO-propyl ketone, and methyl-isobutyl-ketone (MIBK); -- in addition to this -- nitril -- for example acetonitrile, propionitrile, acrylonitrile, and benzonitrile; -- in addition to this -- ester -- for example ethyl-acetate and amyl-acetate; -- in addition to this -- acid-amides (DMF), for example, dimethylformamide, and dimethylacetamide (DMA); -- in addition to this -- a sulfone and sulfoxides --

- for example Dimethyl sulfoxide (DMSO), a sulfolane; others and a base, for example, a pyridine etc., can be raised.

[0010] As phase transfer catalysis, in this invention process, halogenation tetra-alkylammonium, Halogenation tetra-alkyl phosphonium, crown ether, or cryptands For example, benzyl-chloride dimethylammonium, benzyl bromide tributyl ammonium, Benzyl-chloride tributyl ammonium, chlorination cetyl benzyl dimethylammonium, bromination -- cetyl benzyl dimethylammonium and chlorination dodecyl trimethylammonium -- Chlorination tetrabutylammonium, iodation tetrabutylammonium, A triethylbenzylammonium chloride, a triethylbenzylammonium bromide, The 18-crown-6-ether, dibenzo-18-crown-6, the dibenzo-24-crown-8-ether, the dicyclohexano-18-crown-6-ether, etc. can be mentioned.

[0011] The process of this invention can be performed under existence of an acid binder, and can illustrate sodium hydrogencarbonates, for example, potassium acetate, such as a hydroxide, a carbonate, a bicarbonate, an alcoholate, etc. of alkali metal, sodium acetate, a potassium hydrogencarbonate, a sodium carbonate, potassium carbonate, a magnesium carbonate, a calcium carbonate, a lithium hydroxide, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a calcium hydroxide, and calcium hydride as an inorganic base as this acid binder. A tertiary amine, dialkylamino aniline and pyridines, for example, triethylamine, tributylamine, 1, 1 and 4, 4-tetramethylmethylenediamine (TMEDA), N,N-dimethylaniline, N,N-diethylaniline, pyridine, 4-dimethylaminopyridine (DMAP), 1, and 4-diazabicyclo [2, 2, 2] octane (DABCO) and 1, and 8-diazabicyclo [5, 4, 0] undec-7-en (DBU) etc. can be mentioned as an organic base.

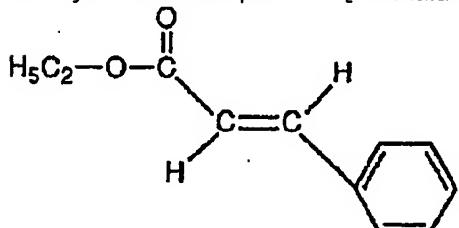
[0012] The process of this invention can be substantially enforced in a large temperature requirement. Generally, it can carry out between about 0 - 100 degrees C of abbreviation preferably about 0 - 150 degrees C of abbreviation. Moreover, although it is desirable to perform this reaction under ordinary pressure, it can also be operated under pressurization or reduced pressure. In carrying out this invention, it can carry out by the large mole ratio substantially, but generally the purpose compound can be obtained to one mol of compounds of a formula (II) by making the formula (III) of 0.8 molar quantity thru/or 1.2 molar quantity 0.5 molar quantity thru/or 3 molar quantity react preferably, although the amount of the acid binder used by the process of this invention can be substantially carried out in the large range -- general -- one mol of compounds of a formula (II) -- receiving -- 1 molar quantity thru/or 6 molar quantity -- desirable -- 2 molar quantity -- or 3 molar quantity is used.

[0013] the amount of the catalyst for which the amount of the phase transfer catalysis used by the process of this invention is generally used by organic chemistry -- the same -- for example, formula (II) one mol of compounds -- receiving -- 0.001 molar quantity -- or 0.01 molar quantity is used. The cinnamic acid alkyl manufactured by this invention is useful as insect control and an antifungal agent (for example, publication-number 3 year 72404 No.). The transformer-beta permutation acrylic ester derivative is useful as manufacture intermediate field of physic and agricultural chemicals (for example, used for publication-number 1 year 128959 No. and publication-number 2 year 6434 (EP237211) as manufacture intermediate field of the compound which has weeding-out activity), and is used also as perfume. Although an example explains the contents of this invention concretely below, this invention should not be limited only to this.

[0014]

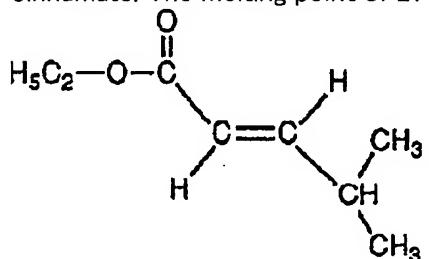
[Example]

the synthetic example 1 -- [Formula 8]



182mg ethyl fluoro sulfonyl acetate and the newly distilled 106mg benzaldehyde were melted with 10ml anhydrous benzene, and triethylamine (233mg) was added to this. Mixed liquor was stirred at the room temperature for 24 hours. 12ml was added for the hydrochloric acid of 2 conventions to the

reaction. The organic layer was isolated preparatively, benzene extracted the water layer (3x10ml), and it doubled with the organic layer. The layer of the set benzene is washed with saturation brine (10ml), and it dries with anhydrous sodium sulfate. Distilling off of benzene obtained 137mg ethyl cinnamate. The melting point of 271 degrees C [0015] the synthetic example 2 -- [Formula 9]

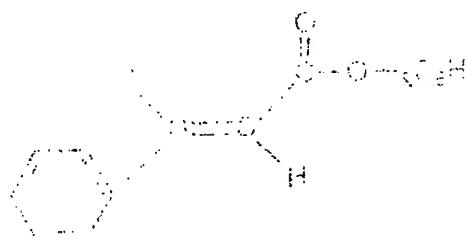


364mg ethyl fluoro sulfonyl acetate, 720mg isobutyraldehyde, dibenzo-18-crown -6 (3.6mg), and 21.7mg anhydrous powder potassium carbonate were melted to the 35ml acetonitrile, and it stirred at 40 degrees C for 60 hours. When the hexane which filled iced water with reaction mixture and was extracted by the hexane (3x15ml) was dried with anhydrous sodium sulfate, the hexane outflow partition was isolated preparatively with the silica gel column chromatography and the hexane was distilled off, 810mg 4-methyl-3-PENTENOETO was obtained. The compound compounded like boiling point 93-95 degree C / examples 1 and 2 of the 30mmHg above-mentioned composition is shown in the following table 1.

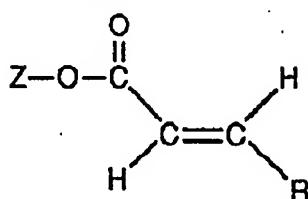
[0016]

[Table 1]

C



第 1 表



R	Z	物理恒数
C ₆ H ₅	CH ₃	沸点 260 - 263°C / 750mm Hg
p-ClC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	沸点 133°C / 0.1mm Hg
p-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	沸点 149 °C / 18mm Hg
m-NO ₂ C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	融点 78 - 79°C
o-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	沸点 127 °C / 18mm Hg
a-チエニル	C ₂ H ₅	沸点 135 °C / 18mm Hg
a-ナフチル	C ₂ H ₅	沸点 75°C / 0.1mm Hg
CH(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	沸点 170 °C / 720mm Hg
CH=CH-C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	沸点 135 °C / 0.1mm Hg
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	沸点 115°C / 0.1mm Hg
m-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	沸点 137 °C / 18mm Hg

[0017]

[Effect of the Invention] Transformer-beta permutation acrylic ester can be stereoselectively manufactured with sufficient yield simple by the manufacture approach of this invention.

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADING TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.